

#

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

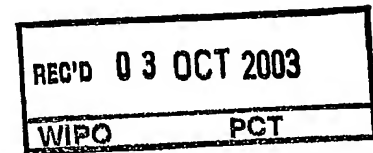
PCT/JP 03/10475

19.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 8月22日



出願番号
Application Number: 特願2002-241288
[ST. 10/C]: [JP 2002-241288]

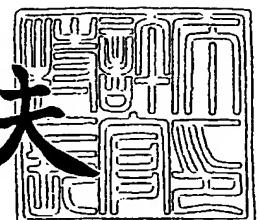
出願人
Applicant(s): 三洋化成工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P5697

【提出日】 平成14年 8月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01G 9/35

【発明者】

【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内

【氏名】 笹田 信也

【発明者】

【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内

【氏名】 小林 幸哉

【発明者】

【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内

【氏名】 田口 眞也

【特許出願人】

【識別番号】 000002288

【氏名又は名称】 三洋化成工業株式会社

【代表者】 寛 哲男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033031

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電解液

【特許請求の範囲】

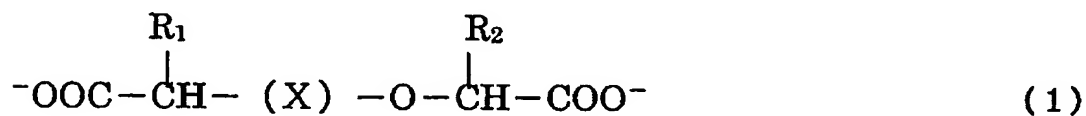
【請求項 1】 有機極性溶媒 (C)、並びにカルボン酸 (A0) および／またはその塩 (B) を溶解させてなる電解液であって、該カルボン酸アニオン (A) とアルミニウムイオンのイオン結合物 (D) の C a c h e システムの MM3/P M3 法で計算した水中での生成エネルギーが -250 kcal/mol 以下であることを特徴とする電解液。

【請求項 2】 (A) のファンデアワールス体積が 80 \AA^3 以上 500 \AA^3 以下である請求項 1 に記載の電解液。

【請求項 3】 (A) が 2 級ジカルボン酸アニオンである請求項 1 または 2 に記載の電解液。

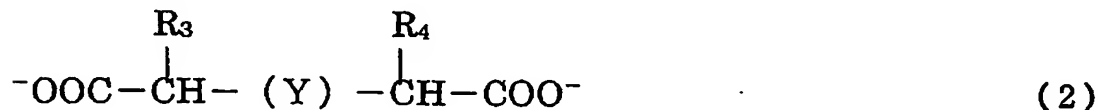
【請求項 4】 (A) が下記一般式 (1) または (2) で示される請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の電解液。

【化 1】



[X は直鎖または分岐を有する飽和または不飽和の炭素数 1 以上 12 以下の 2 価の炭化水素基であってエーテル結合を有していても良い。R₁、R₂ はエーテル基を有する炭素数 1 以上 10 以下の炭化水素基であり、水酸基を有していてもよく、R₁、R₂ は同一であっても異なっても良い。]

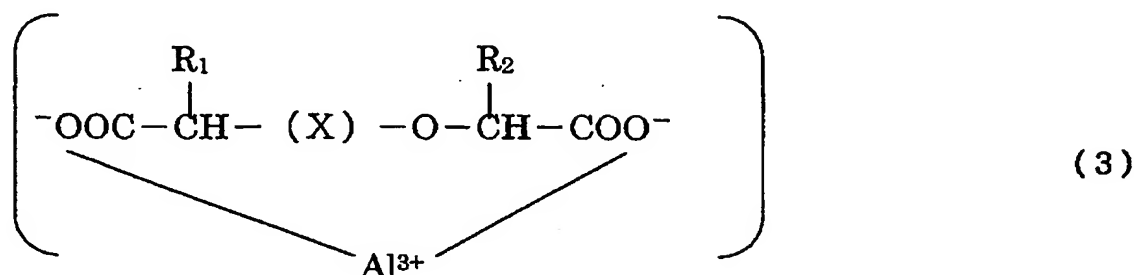
【化 2】



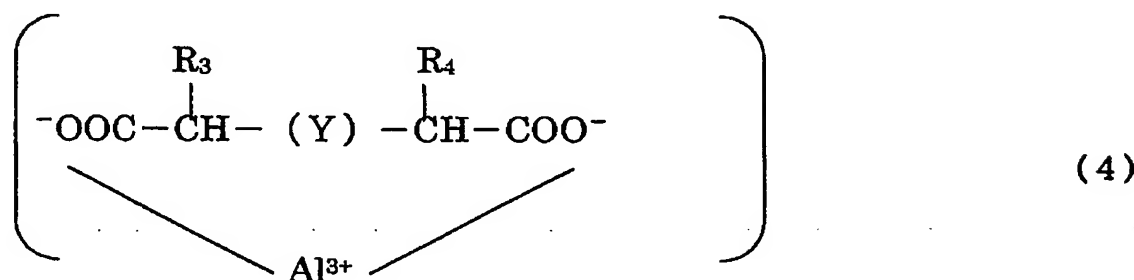
[Y はエーテル結合を有する 2 価の炭化水素基である。R₃、R₄ は直鎖または分岐を有する飽和または不飽和の炭素数 1 以上 10 以下の炭化水素基であり、R₃、R₄ は同一であっても異なっても良い。]

【請求項5】 (D) が下記一般式 (3) または (4) で示される請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の電解液。

【化3】



【化4】



[X、Y、および R₁、R₂、R₃、R₄は一般式 (1) または (2) で示される基である。]

【請求項6】 (B) がアンモニウム塩および／またはアミン塩である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の電解液。

【請求項7】 (C) がエチレングリコールである請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の電解液。

【請求項8】 電解コンデンサに用いることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の電解液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電解液に関するものであり、さらに詳しくは、電解コンデンサに使用する電解液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年コンデンサが使用される周辺の省スペース化に伴い、コンデンサを直列につなげる必要がなく、高信頼性が得られる、高い火花電圧を発現する電解液が要望されている。これに対し、第2級および／または第3級のカルボキシル基を合計で2個以上有する分子量260以上のポリカルボン酸（特開平1-103821号公報）等を用いる電解液が提案されている。。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

火花電圧を高くするために、従来は、電解液中のアニオン成分の分子量つまりファンデアワールス体積を大きくする、またはエチレングリコール等の添加剤を用いる手法がとられてきた。しかしながら、いずれも相反して比電導度が低下する。

【0004】

【課題を解決するための手段】

通常、火花電圧は電解液中のアニオン成分のファンデアワールス体積と強い相関を有しファンデアワールス体積が大きくなれば、火花電圧は高くなる。一方、比電導度はアニオン成分のファンデアワールス体積が大きくなるに従って低下する傾向にある。しかしながら、分子の構造によって同等のファンデアワールス体積、同等の比電導度であっても火花電圧がことなる場合がある。本発明者らは、ここにアニオン成分のファンデアワールス体積以外に火花電圧に対する比電導度と相反しない第2の因子があると考え鋭意検討した。その結果、カルボン酸アニオンとアルミニウムイオンのイオン結合物のC a c h eシステムのMM3/PM3法で計算した水中での生成エネルギーがこの因子であることをつきとめ本発明に到達した。すなわち本発明は、有機極性溶媒（C）カルボン酸アニオン（A）および／またはその塩（B）を溶解させてなる電解液であって、（A）とアルミニウムイオンのイオン結合物（D）のC a c h eシステムのMM3/PM3法で計算した水中での生成エネルギーが -250 kcal/mol 以下であることを特徴とする電解液である。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明の電解液はカルボン酸アニオン (A) とアルミニウムイオンの配位結合物 (D) の C a c h e システムの MM3 / PM3 法で計算した水中での生成エネルギーが通常 -250 kcal/mol 以下であり、好ましくは -350 kcal/mol 以下、さらに好ましくは -400 kcal/mol 以下である。該生成エネルギーが -250 kcal/mol を越えると火花電圧向上に対する効果が小さい。(A) とアルミニウムイオンのイオン結合物 (D) の生成エネルギーが小さいためカルボン酸アニオンのファンデアワールス体積を大きくすることなく火花電圧を高くできる。従って比電導度、火花電圧が共に高い電解液となる。火花電圧が高くなる理由は、明確ではないが (D) の形成によりアルミニウムイオンの電解液中への拡散を抑制でき、化成皮膜欠損部の修復が効率よくおこなわれるためであると推測される。

【0006】

本発明において使用するカルボン酸アニオン (A) は、C a c h e システムの MM3 / PM3 法で計算した水中での生成エネルギーが -250 kcal/mol 以下であるアルミニウムイオンとのイオン結合物 (D) を形成するものである。

【0007】

(A) のファンデアワールス体積は希望の火花電圧、比電導度に対応して適切な範囲のものを使用することが出来るが、 100 V を超える中高圧級コンデンサに適した電解液を得るという観点から、 80 \AA^3 以上が好ましく、 200 \AA^3 以上がさらに好ましく、 500 \AA^3 以下が好ましく、 400 \AA^3 以下がさらに好ましい。ここでのファンデアワールス体積は、C a c h e システムで計算された等電荷密度である。

【0008】

(A) は、溶媒とのエステル化反応を抑制でき、高温 ($100^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$) での比電導度低下が小さいという観点から、2級ジカルボン酸アニオンであることがさらに好ましい。2級ジカルボン酸である場合、カルボキシル基に対して α

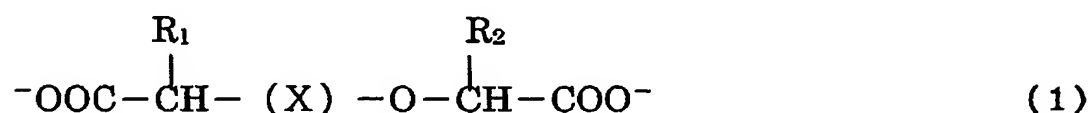
位に置換基を有するため、立体障害が大きいためである。

【0009】

(A) は、エーテル結合を有するジカルボン酸アニオンが好ましく、下記一般式(1)で示されるもの(A1)、または下記一般式(2)で示されるもの(A2)が特に好ましい。

【0010】

【化5】



【0011】

Xは直鎖または分岐を有する飽和または不飽和の炭素数1以上12以下の2価の炭化水素基であってエーテル結合を有していても良い。Xとしては、例えばオキシメチレン基、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシイソプロピレン基、オキシブチレン基、オキシイソブチレン基、オキシペンチレン基、オキシヘキシレン基、オキシヘプチレン基、オキシオクチレン基、オキシデシレン基、オキシドデシレン基、ポリオキシアルキレン基(重合度2~4、アルキレン基がエチレン基、又はイソプロピレン基)等が挙げられる。

R₁、R₂はエーテル基を有する炭素数1以上10以下の炭化水素基であり、水酸基を有していても良く、R₁、R₂は同一であっても異なっても良い。R₁、R₂としては、 $-\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n\text{H}$ (nは1~4)、 $-\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n\text{CH}_3$ (nは1~4)、で示される基、 $-\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{O}]_n\text{H}$ (nは1~3)、 $-\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{O}]_n\text{CH}_3$ (nは1~3)で示される基等が挙げられる。

【0012】

【化6】



【0013】

Yはエーテル結合を有する炭素数2以上12以下の2価の炭化水素基である。
Yとしては、 $-O[CH_2CH_2O]_n-$ (nは1~4)、で示される基、 $-O[CH_2CH_2(CH_3)O]_n-$ (nは1~3)で示される基等が挙げられる。 R_3 、 R_4 は直鎖または分岐を有する飽和または不飽和の炭素数1以上10以下の炭化水素基であり、 R_3 、 R_4 は同一であっても異なっても良い。 R_3 、 R_4 としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。

【0014】

(A1)は、例えば、The Journal of Organic Chemistry、24, 54 (1959)に記載される手法を用いて、アクリル酸エステルと過酸化水素から得られるエチレンキサイド環を有するカルボン酸エステルを、直鎖および/または分岐を有する飽和および/または不飽和であってエーテル結合を有していても良い炭素数1以上10以下のジオールと反応させ、次いで、エチレンオキサイドおよび/またはプロピレンオキサイドを反応させた後、常法でケン化して得ることができる。

【0015】

(A2)は、例えば、ポリエチレングリコールに塩化p-トルエンスルホンルを反応させた後、炭素数6~17のアルキルマロン酸メチルエステルまたはエチルエステルを反応温度70℃、無溶媒で求核付置換反応させ、常法でケン化、脱炭酸する方法で得ることができる。

【0016】

(B)としては例えば、アンモニウム塩、およびアミン塩が挙げられる。アミン塩を構成するアミン(塩基)の例としては、1級アミン(メチルアミン、エチルアミン、エチレンジアミン等)、2級アミン(ジメチルアミン、ジエチルアミン等)、3級アミン[トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルイソプロピルアミン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7等]が挙げられる。これらのうちで好ましいのはアンモニウム塩及びトリエチルアミン塩であり、特に好ましいのはアンモニウム塩である。

【0017】

塩を形成する (A) のカルボキシル基と (B) のアミノ基のモル比は (1 : 2) ~ (1 : 0.5) が好ましく、さらに好ましくは (1 : 1.2) ~ (1 : 0.8) である。

【0018】

本発明の電解コンデンサ用電解液として使用する有機極性溶媒 (C) としては、アルコール類、エーテル類、アミド類、ラクトン類、ニトリル類、カーボネート類およびその他の有機極性溶媒の1種または2種以上が挙げられる。

(C) の具体例としては以下のものが挙げられる。

①アルコール類；

1価アルコール；炭素数1~6の1価アルコール（メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコールなど）、炭素数7以上の1価アルコール（ベンジルアルコール、オクタノールなど）、

2価アルコール；炭素数1~6の2価アルコール（エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキシレングリコールなど）、炭素数7以上の2価アルコール（オクチレングリコールなど）、

3価アルコール；炭素数1~6の3価アルコール（グリセリンなど）、

4価から6価またはそれ以上のアルコール；炭素数1~6の4価から6価またはそれ以上のアルコール（ヘキシトールなど）、

②エーテル類；

モノエーテル（エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフランなど）、ジエーテル（エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなど）など。

③アミド類；

ホルムアミド類 (N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミドなど)、アセトアミド類 (N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミドなど)、プロピオンアミド類 (N, N-ジメチルプロピオンアミド、ヘキサメチルホスホリルアミドなど)、オキサゾリジノン類 (N-メチル-2-オキサゾリジノン、3, 5-ジメチル-2-オキサゾリジノンなど)。

④ラクトン類；

α -アセチル- γ -ブチロラクトン、 β -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトンなど。

⑤ニトリル類；

アセトニトリル、アクリロニトリルなど。

⑥カーボネート類；

エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなど。

⑦その他の有機極性溶剤；

ジメチルスルホキシド、スルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリドンなど。

上記の中で、炭素数1～6の2価アルコール (エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキシレングリコールなど) が好ましく、エチレングリコールがさらに好ましい。

【0019】

(C) の重量は、電解液合計重量に対して、5～95重量%であることが好ましく、60～95重量%であることがさらに好ましい。

【0020】

電解コンデンサ用電解液として使用する溶媒としては、必要により、上記有機極性溶媒 (C) に非極性溶媒、例えば芳香族系溶剤 (トルエン、キシレンなど)、パラフィン系溶剤 (ノルマルパラフィン、イソパラフィン) などを併用することが出来る。

上記非極性溶媒の含量は、電解液合計重量に対して20重量%以下であること

が好ましい。

電解コンデンサ用電解液は必要により、水を含有させることが出来る。その含有量は、電解液の合計重量に対して10重量%以下である。

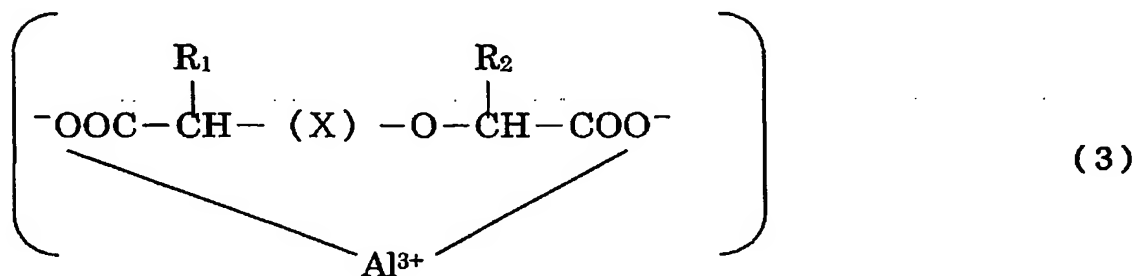
【0021】

本発明のカルボン酸アニオン (A) とアルミニウムイオンのイオン結合物 (D) であり、C a c h e システムのMM3/PM3法で計算した水中での生成エネルギーが -250 kcal/mol 以下であるもののうち、下記一般式 (3) または下記一般式 (4) で示されるものが特に好ましい。

生成エネルギーは、富士通株式会社製ソフト「C a c h e 4. 4」を用いて D の構造を入力し、上記計算法を選択して計算することができる。

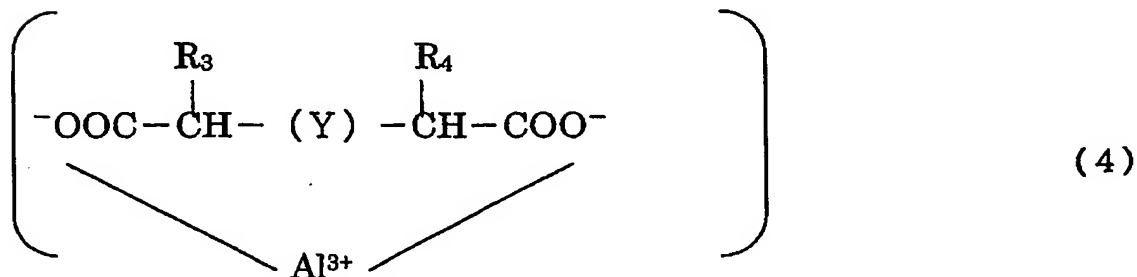
【0022】

【化7】



【0023】

【化8】



【0024】

(A) および/または (B) の合計重量は、電解液合計重量に対して1～70重量%であることが好ましく、5～40重量%であることがさらに好ましい。

【0025】

本発明の電解液には必要により、電解液に通常用いられる種々の添加剤を添加することができる。

該添加剤としては、リン酸誘導体（例えば、リン酸、リン酸エステルなど）、ホウ酸誘導体（例えば、ホウ酸、ホウ酸と多糖類〔マンニット、ソルビットなど〕との錯化合物、ホウ酸と多価アルコール〔エチレングリコール、グリセリンなど〕との錯化合物など）、ニトロ化合物（例えば、*o*-ニトロ安息香酸、*p*-ニトロ安息香酸、*m*-ニトロ安息香酸、*o*-ニトロフェノール、*p*-ニトロフェノールなど）などを挙げることができる。また必要に応じ、化成性の向上や、比電導度のさらなる向上の目的で1級カルボキシル基を有するカルボン酸や、芳香族カルボキシル基を有するカルボン酸等を少量混合することが出来る。混合できるものとしては、アジピン酸、アゼライン酸、1,6デカンジカルボン酸、2-ブチルヘキサン二酸、安息香酸等が挙げられる。

上記添加剤の合計添加量は、(A)と(B)の合計重量に基づいて、10重量%以下が好ましい。

【0026】

本発明の電解液のpHは3～12が好ましく、さらに好ましくは5～10である。ポリカルボン酸の塩(B)を製造する際は、電解液のpHがこの範囲となるような条件が選択される。なお該電解液のpHは電解液原液の25℃の分析値である。

【0027】

本発明における電解液は、電解コンデンサに用いられ、好ましくは、火花電圧100V以上の中高圧級用電解コンデンサに用いられる。

【0028】

【実施例】

次に本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0029】

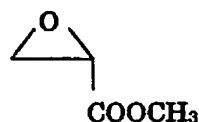
製造例1

[エポキシ環を有するカルボン酸エステルの製造]

精留塔を設置した2L4つ口フラスコにアクリル酸メチル344g (4mol) と30%過酸化水素水478g (4.2mol) とタングステン酸ナトリウム23.2gを仕込み、攪拌下、70℃で2時間反応させた。次いで精留を行い下式で示される(E-1)285.6gを得た。

【0030】

【化9】

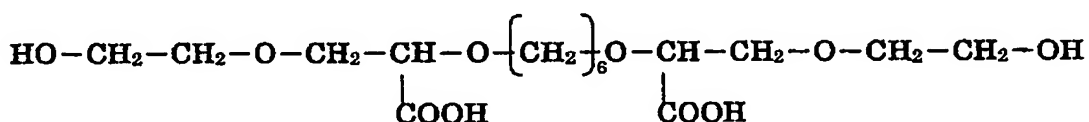


【0031】

1Lオートクレーブに1,6-ヘキサンジオール118g (1mol) と三フッ化ホウ素12.1gを入れ、65℃に昇温した後、上記の(E-1)210.1g (2.06mol) を8時間かけて滴下し、ついでエチレンオキサイド90.6g (2.06mol) を8時間かけて滴下した。反応物をエチルエーテルで抽出した後、10N水酸化カリウムついで6N塩酸で処理し、実施例1の下式で示されるジカルボン酸(A-1)170.4gを得た。

【0032】

【化10】



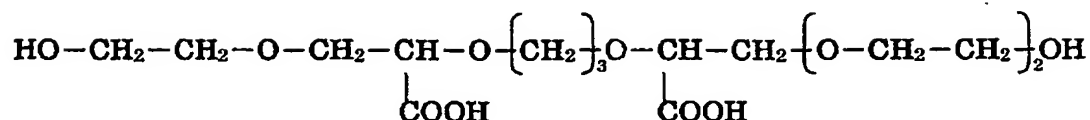
【0033】

製造例2

製造例1の1,6-ヘキサンジオールのかわりに1,3-プロパンジオール76gを用い、エチレンオキサイドの滴下量を135.9 (3.09mol) としエチレンオキサイドの滴下時間を12時間とする以外は製造例1と同じように実施して製造例2の下式で示されるジカルボン酸(A-2)160.3gを得た。

【0034】

【化11】



【0035】

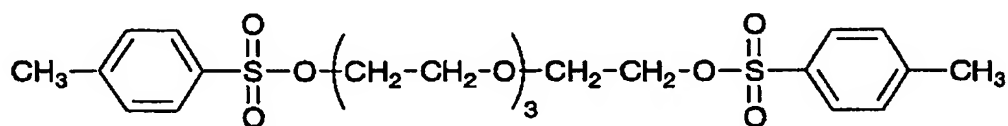
製造例3

〔テトラエチレングリコールのジトシル化物の製造〕

3 L 4つ口フラスコにテトラエチレングリコール193.2 g (1 mol) とドライピリジン900 mlを仕込み、塩化p-トルエンスルホニルをドライトルエン600 mlに溶解せしめた液を攪拌下、フラスコ内容物の温度が10℃以下を保つようにしながら滴下した後、4 hr 反応させ、さらに室温で12 hr 熟成した。反応物をトルエンで抽出し、抽出液を1 Nの塩酸、ついで10%水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した後、トルエンをトッピングして、下式で示される (E-2) 300 gを得た。

【0036】

【化12】

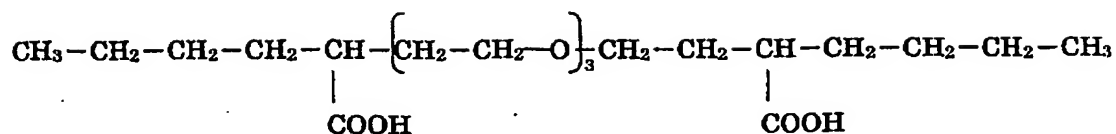


【0037】

3 L 4つ口フラスコで、n-ブチルマロン酸ジエチル216.3 gをドライベンゼン700 mlに溶解した溶液に、ナトリウムエトキシド68.5 gをドライエタノール60 ml中に溶解した溶液を添加し、加熱還流下で15分間反応させた。その反応液に、上記の (E-2) 239.3 gをドライベンゼン300 mlに溶解した溶液を2時間かけて滴下し、加熱還流下で12時間反応させた。反応物をエチルエーテルで抽出し、10 N水酸化カリウムついで6 N塩酸で処理し、エチルエーテルをトッピングしてテトラカルボン酸を得た。得られたテトラカルボン酸をピリジンに溶解し、加熱還流下で脱炭酸して、実施例3の下式で示されるジカルボン酸 (A-3) を得た。

【0038】

【化13】



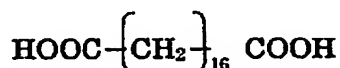
【0039】

比較例 1

東京化成（株）から、下式で示される n-オクタデカンジカルボン酸（A-4）を購入して使用した。

【0040】

【化14】



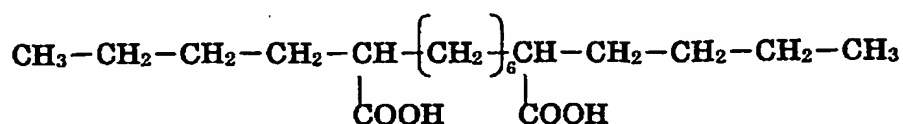
【0041】

比較例 2

n-メチルマロン酸ジエチル 216.3 g をドライベンゼン 700 ml に溶解した溶液に、ナトリウムエトキシド 68.5 g をドライエタノール 60 ml 中に溶解した溶液を添加し、加熱還流下で 15 分間反応させた。その反応液に、1,6-ジブromoヘキサン 116.2 g をドライベンゼン 190 ml に溶解した溶液を 2 時間かけて滴下した。加熱還流下で 12 時間反応させた。反応物をエチルエーテルで抽出し、10 N 水酸化カリウムついで 6 N 塩酸で処理し、テトラカルボン酸を得た。得られたテトラカルボン酸をピリジンに溶解し、加熱還流下で脱炭酸し、下式で示される 2,9-ジブチルセバシン酸（A-5）を得た。

【0042】

【化15】



【0043】

上記の方法で得られた実施例 1～3 のジカルボン酸および比較例 1～2 のカルボン酸とアンモニアを、カルボキシル基とアンモニアのモル比が 1 : 1 となるように塩を調製し、塩濃度が 20 重量%、溶媒にエチレングリコールを用いて、表 1 に示したように電解液を調製した。

【0044】

【表 1】

	酸	塩基	溶媒	電解質濃度 (wt%)
実施例 1	(A-1)	アンモニア	エチレングリコール	20
実施例 2	(A-2)	アンモニア	エチレングリコール	20
実施例 3	(A-3)	アンモニア	エチレングリコール	20
比較例 1	(A-4)	アンモニア	エチレングリコール	20
比較例 2	(A-5)	アンモニア	エチレングリコール	20

(カルボキシル基 : アミノ基 = 1mol : 1mol)

【0045】

実施例 1～3 および比較例 1～2 の電解液を用い、比電導度、火花電圧測定し、その結果を表 2 に示した。また、各電解液のカルボン酸アニオン (A) とアルミニウムイオンのイオン結合物 (D) の Cache システムの MM3/PM3 法で計算した水中での生成エネルギーを計算し、表 2 に示した。

比電導度：東亜電波工業株式会社製電導度計 CM-40S を用い、30℃での比電導度を測定した。

火花電圧：10 cm²の高圧用化成エッチングアルミ箔を用い、定電流法 (2 mA) を負荷したときの電解液の放電電圧を測定した。

【0046】

【表 2】

	(D)の生成エネルギー (kcal/mol)	比電導度 (mS/cm)	火花電圧 (V)
実施例 1	-393.3	1.4	508
実施例 2	-434.1	1.4	509
実施例 3	-273.8	1.3	504
比較例 1	-216.0	1.3	476
比較例 2	-184.0	1.3	476

【0047】

表 2 から明らかなように本発明の実施例 1 ～ 3 の電解液は、比較例 1 ～ 2 の電解液と比較して火花電圧が高い。

【 0 0 4 8 】

【発明の効果】

以上のように、本発明の電解コンデンサ用電解液は火花電圧が高いため、特にこの電解液を中高圧級電解コンデンサに用いれば、コンデンサを設置する周辺の省スペース化、高信頼化が可能となるもので、工業的価値の大なるものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電解コンデンサの高火花電圧化が図れ、比電導度と火花電圧が共に高い中高圧級電解コンデンサ用電解液の提供を目的とする。

【解決手段】 有機極性溶媒 (C)、並びにカルボン酸 (A0) および／またはその塩 (B) を溶解させてなる電解液であって、該カルボン酸アニオン (A) とアルミニウムイオンのイオン結合物 (D) の C a c h e システムの MM3 / PM3 法で計算した水中での生成エネルギーが -250 kcal/mol 以下であることを特徴とする電解液を使用する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 4 1 2 8 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 2 8 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

. [変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1

氏 名

三洋化成工業株式会社